

DE4418818

Publication Title:

Powder-form cross-linked polymers capable of absorbing aqueous liquids and body fluids, method of preparing them and their use

Abstract:

PCT No. PCT/EP94/02096 Sec. 371 Date Jan. 11, 1996 Sec. 102(e) Date Jan. 11, 1996 PCT Filed Jun. 28, 1994 PCT Pub. No. WO95/02002 PCT Pub. Date Jan. 19, 1995 The present invention relates to powdery, water-swellaable, cross-linked polymers having a high absorption capacity for aqueous liquids, in particular body fluids, under load, which polymers are formed of: a) 55-99.9%-wt. acid-groups-containing monomers which are neutralized to the extent of at least 50 mole-%, b) 0-40%-wt. of monomers which are copolymerizable with a), c) 0.1-5.0%-wt. of at least one cross-linking agent, d) 0-30%-wt. of a water-soluble polymer. The cations of the salts according to a) are Li⁺, Na⁺, preferably K⁺, Cs⁺, Rb⁺, as well as primary, secondary, and tertiary methyl ammonium ions, either alone or in combination. The polymers are manufactured in that a blowing agent based on carbon dioxide is added to the monomers, followed by polymerization, that the polymer is dried and then heated to a temperature of 100 DEG -300 DEG C. with one or several compounds which are reactive for surface cross-linkage. These polymers are suitable as component in sanitary articles which absorb body fluids and in wound dressings, as component in diapers, sanitary napkins, and incontinence articles, as component in current-conducting and light-transmitting cables, as soil conditioner, artificial soil for plant breeding, and as component in packaging materials.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 44 18 818 A 1**

21 Aktenzeichen: P 44 18 818.8
22 Anmeldetag: 31. 5. 94
43 Offenlegungstag: 12. 1. 95

51 Int. Cl.⁸:
C 08 F 220/04
C 08 F 220/58
C 08 F 291/00
C 08 F 2/44
C 08 F 2/16
C 08 F 2/10
A 61 L 15/24
A 61 L 15/60
C 08 J 9/08
C 08 J 9/20
G 02 B 6/44
B 01 J 20/26

DE 44 18 818 A 1

// C08F 251/00,261/00,265/02,283/06,285/00 (C08F 220/04,220:54,220:58,220:60,220:28,220:20,216:12,226:02)
C08J 3/12

30 Innere Priorität: 32 33 31
09.07.93 DE 43 23 001.6

71 Anmelder:
Chemische Fabrik Stockhausen GmbH, 47805
Krefeld, DE

74 Vertreter:
Klöpsch, G., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 50667 Köln

72 Erfinder:
Dahmen, Kurt, Dr., 41239 Mönchengladbach, DE;
Herrmann, Edgar, Dr., 41334 Nettetal, DE; Pflüger,
Klaus, 47807 Krefeld, DE

Rechercheantrag gem. § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Pulverförmige, vernetzte, wäßrige Flüssigkeiten sowie Körperflüssigkeiten absorbierende Polymere,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung

57 Die Erfindung betrifft pulverförmige, wasserquellbare vernetzte Polymerisate mit hoher Aufnahmekapazität für wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten unter Belastung, die aus
a) 55-99,9 Gew.-% Säuregruppen enthaltenden, zu mindestens 50 Mol-% neutralisierten Monomeren
b) 0-40 Gew.-% mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
c) 0,1-5,0 Gew.-% mindestens eines Vernetzungsmittels,
d) 0-30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymers
gebildet sind. Die Kationen der Salze nach a) sind Li⁺, Na⁺, bevorzugt K⁺, Cs⁺, Rb⁺ sowie primäre, sekundäre und tertiäre Methylammoniumionen allein oder in Kombination. Die Polymerisate werden hergestellt, indem die Monomeren mit einem Treibmittel auf Basis von Kohlendioxid versetzt, polymerisiert, das Polymerisat getrocknet und danach mit einer oder mehreren zur Oberflächenvernetzung reaktionsfähigen Verbindungen auf eine Temperatur von 100-300°C erhitzt wird. Derartige Polymerisate sind geeignet als Komponente in Körperflüssigkeiten absorbierenden Sanitärartikeln und Wundabdeckungen, als Komponente in Windeln, Damenbinden und Inkontinenzartikeln, als Komponente in strom- und lichtleitenden Kabeln, ferner als Bodenverbesserer, künstlicher Boden zur Pflanzenzüchtung und als Komponente in Verpackungsmitteln.

DE 44 18 818 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte, wäßrige Flüssigkeiten sowie Blut absorbierende Polymere (Superabsorber) mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich Aufnahmegeschwindigkeit, Quellung und Rückhaltevermögen von wäßrigen Flüssigkeiten unter hoher Belastung, ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren sowie ihre Verwendung in absorbierenden Sanitärartikeln, wie Babywindeln, bei der Erwachseneninkontinenz, der Damenhygiene und der Wundabdeckung.

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an wäßrigen Flüssigkeiten und Körperflüssigkeiten, wie z. B. Urin oder Blut, aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Durch diese charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren hauptsächlich Anwendung bei der Einarbeitung in Sanitärartikel, wie z. B. in Babywindeln und Damenbinden.

Während in der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt mit Flüssigkeit, auch freie Quellkapazität genannt, im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit ankommt, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels. Absorptionsvermögen oder auch Quellvermögen oder freie Quellkapazität genannt einerseits und Gelfestigkeit bei einem vernetzten Polymeren andererseits stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie bereits aus der US-Re 32,649 bekannt ist. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hohem Absorptionsvermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck (z. B. Körperdruck) deformierbar ist und die weitere Flüssigkeitsverteilung und -aufnahme verhindert. Nach der US-Re 32,649 soll daher ein ausgewogenes Verhältnis zwischen Absorptionsvermögen (Gelvolumen) und Gelstärke angestrebt werden, damit bei der Verwendung derartiger Superabsorber in einer Windelkonstruktion Flüssigkeitsaufnahme, Flüssigkeitstransport, Trockenheit der Windel und der Haut gewährleistet sind. Dabei kommt es nicht nur darauf an, daß das Polymer Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung eines Drucks zurückhalten kann, nachdem das Polymer zunächst frei quellen konnte, sondern auch darauf, Flüssigkeiten auch gegen einen gleichzeitig, d. h. während der Flüssigkeitsabsorption, ausgeübten Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gegebenheiten geschieht, wenn ein Baby oder eine Person auf einem Sanitärartikel sitzt oder liegt oder wenn es, z. B. durch Beinbewegungen, zur Einwirkung von Scherkräften kommt. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird in der EP 0 339 461 als Aufnahme unter Druck bezeichnet.

Der zunehmenden Tendenz, aus verständlichen ästhetischen Gründen und aus Umweltaspekten (Verringerung des Deponievolumens) die Sanitärartikel immer kleiner und dünner zu gestalten, kann nur dadurch entsprochen werden, daß man den großvolumigen Fluffanteil in Windeln reduziert und gleichzeitig den Anteil an Superabsorber erhöht. Hierdurch muß der Superabsorber zusätzliche Aufgaben bezüglich Flüssigkeitsaufnahme und -transport übernehmen, die vorher der Fluff erfüllte, welche die bisher bekannten Superabsorber nicht ausreichend erfüllen können.

Dies ist besonders dann der Fall, wenn der Anteil des Superabsorbers in der Absorptionszone eines Hygieneartikels auf 40 bis 60 Gew.-% und darüber hinaus erhöht wird. Hierbei kann es wegen zu geringer Aufnahmegeschwindigkeit des Superabsorbers bei mehreren Mktionen durch eine Blockade im Flüssigkeitstransport und in der Flüssigkeitsverteilung, insbesondere unter Druckbelastung, zum sog. leakage kommen, d. h. die Flüssigkeit wird durch den Hygieneartikel nicht mehr aufgenommen und führt zur Nässung der Windeloberfläche und damit der Haut.

Um superabsorbierende Polymere bereitzustellen, die charakteristische Eigenschaften wie hohe Aufnahmekapazität, hohe Gelstärke und hohes Aufnahmevermögen unter Druck besitzen, ist es notwendig, die Polymerharze nachträglich einer Oberflächenbehandlung zu unterwerfen.

So werden in der US-PS 4 043 952 zur Verbesserung der Dispergierbarkeit in Wasser polyvalente Metallverbindungen und in der US-PS 4 051 086 zur Verbesserung der Aufnahmegeschwindigkeit Glyoxal empfohlen. Die DE-OS 27 40 169 beschreibt die Herstellung von Absorptionsmitteln auf der Basis von Kalium- und Ammoniumacrylathaltigen Polymerisaten, die mit Polyolen behandelt und als Pulver und Folien in Windeln und anderen Hygiene- und medizinischen Artikeln eingesetzt werden. In den Patentschriften EP 0 083 022 (zur verbesserten Dispergierbarkeit in Wasser und zur Verbesserung des Absorptionsvermögens), DE-OS 33 31 644 (zur Verbesserung der Resistenz gegen Salzlösungen bei hoher Wasseraufnahmegeschwindigkeit), DE-OS 35 07 775 (ebenfalls zur Erhöhung der Salzbeständigkeit bei guter Flüssigkeitsabsorption und Gelfestigkeit), DE-OS 35 23 617 zur Verbesserung der Fließfähigkeit und zum Verhindern des Zusammenbackens, DE-OS 36 28 482 (zur Verbesserung der Wasseraufnahme bei wiederholter Verwendung) und EP 0 349 240 (zur Erzielung eines Gleichgewichtes zwischen Absorptionsvermögen und Absorptionsgeschwindigkeit sowie Gelfestigkeit und Saugkraft) wird die Nachbehandlung von Harzen mit zwei- oder mehrfunktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzungsmitteln beschrieben, die mit den Carboxyl- oder Carboxylatgruppen oder anderen im Polymer enthaltenden Gruppen reagieren können. Hierbei wird entweder das Pulver direkt mit den Komponenten, ggf. unter Mitverwendung geringer Mengen Wasser und Lösungsmittel, vermischt oder das Pulver in einem inerten Lösungsmittel dispergiert oder 10 bis 40 Gew.-% Wasser enthaltende Polymere werden in einem hydrophilen oder hydrophoben Lösungsmittel dispergiert und anschließend oder gleichzeitig mit dem Vernetzungsmittel vermischt. Als Vernetzungsmittel können Polyglycidylether, Haloepoxiverbindungen, Polyole, Polyamine oder Polyisocyanate verwendet werden. Neben diesen werden in DE-OS 33 14 019, EP 0 317 106 und DE-OS 37 37 196 weiterhin polyfunktionelle Aziridinverbindungen, Alkyl-di-(tri)-halogenide und öllösliche Polyepoxiverbindungen erwähnt. In der DE-OS 35 03 458 (zur Erzielung eines Polymeren mit gutem Wasserabsorptionsvermögen, hoher Wasserabsorptionsrate und hoher Gelfestigkeit bei nicht-klebrigem Gel) erfolgt die Aufbringung eines Vernetzungsmittels auf ein Polymerharz in Gegenwart eines inerten anorganischen Pulvermaterials wie SiO₂ ohne Verwendung organischer Lösungsmittel. Nach der DE-PS 40 20 780 wird die verbesserte Absorption unter

Druck durch oberflächenvernetzende Behandlung eines Polymerharzes mit 0,1 bis 5 Gew.-% Alkylencarbonat erreicht.

Allen genannten Verfahren ist gemeinsam, daß anschließend eine Temperaturbehandlung der Harze erfolgt.

Die nach diesem Stand der Technik gewonnenen Superabsorber weisen unter einer Druckbelastung von 20 g/cm² eine hohe Quellsfähigkeit aus, die nach der Lehre der DE-PS 40 20 780 bei einer Aufnahme unter diesem Druck (AUL) von 28 bis 34 g/g an 0,9%iger Natriumchloridlösung liegt. Es wird weiter berichtet, daß die nach der Patentschrift hergestellten Produkte eine hohe Anfangsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck aufweisen, so daß 80% der Gesamtkapazität bereits nach 15 Minuten erreicht werden.

Es hat sich jedoch herausgestellt, daß die relativ hohe Aufnahmegeschwindigkeit bei den bisher durch Nachbehandlung nach dem Stand der Technik herstellbaren Polymerharzen besonders dann gegeben ist, wenn die Flüssigkeitsaufnahme unter gleichzeitig einwirkender Druckbelastung erfolgt. Bei belastungsfreier Quellung ist die Aufnahme jedoch noch verbesserungsbedürftig.

Für die praktische Verwendung von Absorberharzen in Hygieneartikeln ist eine schnelle Flüssigkeitsaufnahme unter belastungsfreier Quellung nämlich sehr wichtig, weil z. B. Kinder- oder Erwachsenenwindeln nicht immer durch das Körpergewicht belastet sind und in diesen Fällen ebenfalls eine schnelle Absorption großer Flüssigkeitsmengen erfolgen muß, um Leakage zu vermeiden.

Die nach dem Stand der Technik bekannten Absorberharze weisen weiterhin den Nachteil auf, daß bei höherer Belastung als 20 g/cm² die Quellsfähigkeit stark zurückgeht. Bei einem danach bekannten Polymer, das unter einer Belastung von 20 g/cm² eine AUL von 30 g/g besitzt, fällt die AUL bei einer Belastung von 40 g/cm² auf 15 g/g und bei 60 g/cm² auf 9 g/g. Dieser Abfall in der Absorptionskapazität unter hohem Druck wirkt sich besonders negativ in den neuen Windelkonstruktionen mit erhöhtem Superabsorberanteil aus, in denen das Absorberharz auch weitgehend den Flüssigkeitstransport zu den entfernteren Speicherzonen übernehmen muß. Hierbei bildet sich infolge der unzureichenden Gelstabilität ein weiches, unter hohem Druck deformierbares Gel, das durch das sog. Gel-blocking den weiteren Flüssigkeitstransport behindert.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, superabsorbierende Polymere bereitzustellen, die neben einer verbesserten Absorptionsgeschwindigkeit und hohem Retentionsvermögen in besonderem Maße eine hohe Aufnahme unter erhöhter Druckeinwirkung besitzen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein pulverförmiges, wasserquellbares, vernetztes Wasser, wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten absorbierendes Polymerisat, gebildet aus

- a) 55—99,9 Gew.-% polymerisierten, ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, wobei diese Monomeren zumindest 50 Mol-% neutralisiert als Salze vorliegen,
- b) 0—40 Gew.-% polymerisierten, ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1—5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels,
- d) 0—30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, wobei die Summe a)—d) 100 Gew.-% ergibt

und das Polymerisat eine Aufnahmekapazität für eine 0,9%ige NaCl-Lösung von mindestens 12 g/g Polymerisat, vorzugsweise 16 g/g Polymerisat bei einer Belastung von 60 g/cm², aufweist.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß superabsorbierende Polymere mit neutralisierten Säuregruppen, deren Kationen ausgewählt sind aus der Gruppe Lithium, Natrium und vorzugsweise Kalium, Rubidium, Cäsium, Ammonium, Monomethylammonium, Dimethylammonium oder Trimethylammonium, eine bedeutende Verbesserung der Absorptionsgeschwindigkeit aufweisen, wenn bei der Herstellung der Polymerprodukte vor dem Polymerisationsschritt ein Treibmittel auf der Basis von Kohlendioxid der Monomerlösung zugesetzt worden ist. Gleichzeitig weisen die erfindungsgemäßen Superabsorber eine Verbesserung der Absorption unter hoher Druckeinwirkung dadurch auf, daß die teilchenförmigen Absorberharze mit einem reaktiven, multifunktionellen Nachvernetzungsmittel behandelt und anschließend auf 120—300°C erhitzt worden sind.

In der US-PS 4 529 739 werden Absorptionsmittel beschrieben die ausgehend von hydrophoben Polymerisaten in Latexform durch Verseifung und unter Zusatz von Carbonaten als Blähmittel hergestellt werden.

Aus der US-PS 5 118 719 ist bekannt, superabsorbierende Polymere mit verbesserter Wasserabsorptionsrate mittels carbonathaltiger Blähmittel herzustellen, die durch Freisetzung von Kohlendioxid zu einem Hydrogel mit mikrozellulärer Struktur führen. Wie aus den Beispielen der US-PS 5 118 719 hervorgeht, ist zwar die Absorptionsrate verbessert, es ist allerdings ein Abfall in der Absorptionskapazität festzustellen. Absorberharze, hergestellt nach der US-PS 5 118 719, zeigen eine wesentlich schlechtere Aufnahme unter Druck (AUL) als sie die Produkte nach dem Stand der Technik, z. B. nach der DE-PS 40 20 780, aufweisen. Nach den bekannten Verfahrensweisen werden insbesondere keine wasserabsorbierenden Harze erhalten, die eine Verbesserung der Absorptionsgeschwindigkeit bei belastungsfreier Quellung aufweisen, obwohl sie eine hohe Aufnahme unter einem Druck von 20 g/cm² besitzen. Somit war aus dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik kein Hinweis ableitbar, wie die Eigenschaftskombinationen aus verbesserter Aufnahmegeschwindigkeit bei gleichzeitig belastungsfreier sowie belasteter Aufnahme und verbessertem Aufnahmevermögen unter hohem Druck erreicht werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß verbesserte wasserabsorbierende Harze erhalten werden, wenn Hydrogele mit mikrozellulärer Struktur, die unter Verwendung von Blähmitteln erzeugt werden und diese Harze einer oberflächenvernetzenden Behandlung, z. B. nach dem Verfahren der DE-PS 40 20 780 unterworfen werden. Weiterhin wurde gefunden, daß die Kationen von Lithium, Natrium und vorzugsweise von Kalium, Rubidium, Cäsium sowie Ammonium, Monomethylammonium, Dimethylammonium oder Trimethylammonium, die in den bei der Neutralisation der säuregruppenenthaltenden Monomeren entstehenden Salzen vorliegen, einen bestimmenden Einfluß auf die Absorptionskapazität und -geschwindigkeit ausüben. Hierbei zeigte sich, daß eine deutliche

Verbesserung der Aufnahmekapazität unter Gewichtsbelastung sowie eine Verbesserung der Aufnahme-
geschwindigkeit eintritt.

Bevorzugt zu verwendende Kationen sind das Kaliumion und das Ammoniumion.

Wasserabsorbierende Harze die zur oberflächenvernetzenden Behandlung verwendet werden können, werden erhalten durch Polymerisation von 55—99,9 Gew.-% Monomeren mit Säuregruppen, wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonsäure oder Mischungen dieser Monomeren; die Säuregruppen liegen mindestens zu 50 Mol.-% neutralisiert vor. Besonders bevorzugt ist ein Harz, das aus vernetzter Acrylsäure oder Methacrylsäure gebildet ist, die zu 50—80 Mol.-% neutralisiert ist.

Die Neutralisation der Säuregruppen in den wäßrigen Monomerlösungen erfolgt mit Basen nach bekannten Methoden, z. B. mit Laugen, Carbonaten oder Aminen. Bevorzugte Neutralisationsmittel sind neben Natriumlauge vor allem Kalilauge und Ammoniak. Als weitere Monomere können für die Herstellung der wasserabsorbierenden Harze 0—40 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoalkyl(meth)-acrylat, Dimethylaminopropylacrylamid oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid verwendet werden. Höhere Anteile als 40% dieser Monomere verschlechtern die Quellfähigkeit der Harze.

Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppe oder mehrere gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen tragen. Beispielfähig seien genannt: Acrylate und Methacrylate von Polyolen, wie Butandiol-diacrylat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyglykol-diacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, oder Allylacrylat, Diallylacrylamid, Triallylamin, Diallylether, Methylenbisacrylamid oder N-methylolacrylamid, weiter Polyglycidylether, wie z. B. Ethylenglykoldiglycidylether und Glycerinpolyglycidylether und/oder Polyole, wie Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Polyalkylenglykole, wie Polyethylenglykol 200 bis 600. Ebenso können Polyamine verwendet werden.

Als wasserlösliche Polymere können im wasserabsorbierenden Harz 0—30 Gew.-% teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäuren enthalten sein. Das Molekulargewicht dieser Polymeren ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymere sind Stärke oder Polyvinylalkohol oder Gemische dieser Polymeren. Der bevorzugte Gehalt an solchen wasserlöslichen Polymeren im wasserabsorbierenden Harz liegt bei 1—5 Gew.-%, insbesondere wenn Stärke und/oder Polyvinylalkohol als lösliche Polymere vorhanden sind. Die wasserlöslichen Polymere können als Pfropfpolymeren mit den Säuregruppen enthaltenden Polymeren vorliegen.

Bevorzugt werden neben Harzen, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure erhalten worden sind, solche verwendet, die zusätzlich Anteile von pfropfpolymerisierter Stärke oder von Polyvinylalkohol enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Absorberharze erfolgt nach bekannten Verfahren. Das kann sowohl nach dem Prinzip der wäßrigen Lösungspolymerisation (Gelverfahren) als auch nach dem inversen Emulsions-/Suspensionsverfahren erfolgen.

Erfindungsgemäß muß in der Monomerlösung oder -dispersion ein Treibmittel auf der Basis von Kohlenstoffdioxid als Carbonat oder in Form von Kohlenstoffdioxid, gasförmig oder fest, gelöst oder dispergiert werden. Als Carbonate können eine Menge von 0,1—5,0 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Polymersubstanz, z. B. Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat oder Gemische dieser Substanzen verwendet werden. Bei der Verwendung von festem Kohlenstoffdioxid (Trockeneis) kann gleichzeitig die Kühlung der Monomerlösung oder -dispersion auf Temperaturen zwischen -10°C und 30°C bevorzugt zwischen 0 und 10°C sowie die Entfernung von Sauerstoff erfolgen.

Bei der oberflächenvernetzenden Behandlung gibt es hinsichtlich der Teilchenform des eingesetzten Absorberharzes keine speziellen Einschränkungen. Das Polymer kann in Form von Kügelchen vorliegen, die durch inverse Suspensionspolymerisation erhalten wurden oder in Form von unregelmäßig geformten Teilchen, die durch Trocknung und Zerkleinerung der Masse aus der Lösungspolymerisation stammen. Die Trocknung des Hydrogels erfolgt bei Temperaturen von 80 — 200°C insbesondere bei 100 — 180°C und vorzugsweise bei 120 — 150°C . Die Teilchengröße liegt normalerweise zwischen 20 und $3000\text{ }\mu\text{m}$, bevorzugt zwischen 50 und $1000\text{ }\mu\text{m}$.

Zur oberflächenvernetzenden Behandlung können die wasserabsorbierenden Harze mit den bekannten Nachvernetzungsmitteln auf Basis mindestens bifunkteller, mit Säuregruppen, insbesondere Carboxylgruppen reaktionsfähigen Verbindungen verwendet werden. Die wasserabsorbierenden Harze können mit den Nachvernetzungsmitteln direkt, in wäßrig alkoholischer Lösung oder in wäßriger Lösung vermischt werden. Die Menge des Nachvernetzungsmittels beträgt $0,01$ bis 10 Gew.-%, vorzugsweise $0,01$ bis $4,0$ Gew.-% und besonders bevorzugt $0,01$ bis $2,0$ Gew.-%, bezogen auf das wasserabsorbierende Harz. Auch Mischungen verschiedener Nachvernetzungsmittel können verwendet werden. Die Menge Alkohol wird von der Löslichkeit des Mittels bestimmt und wird aus technischen Gründen, wie z. B. Explosionsschutz, so gering wie möglich gehalten. Geeignete Alkohole sind Methanol, Ethanol, Butanol oder Butylglykol sowie Gemische dieser Alkohole. Bevorzugtes Lösungsmittel ist Wasser, das in einer Menge von $0,3$ — $5,0$ Gew.-%, bezogen auf Harz, verwendet wird. Es besteht auch die Möglichkeit, das Nachvernetzungsmittel aus einer Pulvermischung, z. B. mit einem anorganischen Trägermaterial wie SiO_2 , aufzubringen.

Als oberflächenvernetzende, mindestens zweifunktionelle, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Verbindungen werden Polyole wie Glycerin und/oder Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol und/oder Polyamine wie Triethanolamin bevorzugt. Besonders bevorzugt sind als Oberflächenvernetzungsmittel Alkylencarbonate gemäß DE-PS 40 20 780.

Um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen, ist eine gleichmäßige Verteilung des Mittels auf dem Harzpulver erforderlich. Dazu führt man die Vermischung in geeigneten Mischern durch, wie z. B. Wirbelbettmischer,

Schaufelmischer, Walzenmischer oder Doppelschneckenmischer.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Behandlung des Absorberharzes während eines der Verfahrensschritte bei der Herstellung des Polymerharzes vorzunehmen. Hierzu ist besonders der Prozeß der inversen Suspensionspolymerisation geeignet.

Die sich an die Zugabe des Oberflächenvernetzungsmittels anschließende thermische Behandlung wird bei 100–300°C durchgeführt, bevorzugt bei 120–250°C. Sie ist abhängig von der Verweilzeit und der Art des Reaktionsmittels. Bei 150°C muß die thermische Behandlung über mehrere Stunden durchgeführt werden, während bei 250°C wenige Minuten, z. B. 0,5 bis 5 Minuten ausreichen, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Die thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen durchgeführt werden; beispielhaft seien Drehrohröfen, Wirbelbettrockner, Paddeltrockner, Tellerrockner oder Infrarottrockner genannt.

Die Polymeren gemäß der Erfindung können in großtechnischer Weise nach kontinuierlichen und diskontinuierlichen Verfahren hergestellt werden. Die erfindungsgemäßen Mittel können für weite Anwendungsgebiete eingesetzt werden. Wenn sie z. B. als Absorbierungsmittel in Damenbinden und Windeln oder zur Wundabdeckung verwendet werden, dann besitzen sie die Eigenschaft, daß sie große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder anderen Körperflüssigkeiten schnell absorbieren. Die Absorptionsfähigkeit und -geschwindigkeit ist viel höher als bei bekannten Produkten. Da die erfindungsgemäßen Mittel die absorbierten Flüssigkeiten unter hohem Druck aufnehmen und zurückhalten, sind die Mittel besonders anwendungsfreundlich. Sie sind bevorzugt geeignet, in höheren Konzentrationen, bezogen auf hydrophiles Fasermaterial wie z. B. Fluff, eingesetzt zu werden, als dies bisher möglich war.

Bei der Verwendung kann der Anteil des absorbierenden Polymerisats über 35 Gew.-% liegen, 15–100 Gew.-% und vorzugsweise 30–70 Gew.-% bezogen auf die vom absorbierenden Polymerisat mit dem Fluff gebildete Menge betragen. Die erfindungsgemäßen Polymerisate zeichnen sich dabei durch eine verbesserte Verteilung der Flüssigkeit, insbesondere in den überwiegend Polymerisat enthaltenden Schichten direkt nach der Flüssigkeitsaufnahme aus.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind weiterhin als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten geeignet zur Verwendung in strom- und lichtleitenden Kabeln, in Verpackungsmitteln sowie als Bodenverbesserungsmittel und als künstlicher Boden zur Pflanzenzüchtung.

Testmethoden

Zur Charakterisierung der wasserabsorbierenden Harze wurden Retention (TB), Aufnahme unter Druck (AUL) und Aufnahmegeschwindigkeit (AV bzw. Vortex) gemessen.

Die Retention wird nach der Teebeutelmethode bestimmt und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Ca. 200 mg Harz werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 20 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1400 UpM) 5 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Harz läßt man als Blindwert mitlaufen:

$$\text{Retention} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{\text{Einwaage}} \quad [\text{g} / \text{g}]$$

Die Aufnahme unter Druck (AUL) wird nach der in der EP 0 339 461, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt: In einen Zylinder mit Siebboden gibt man die Einwaage an Superabsorber und belastet das Pulver mit einem Stempel, der einen Druck von 20 g/cm² bzw. 40 g/cm² bzw. 60 g/cm² ausübt. Der Zylinder wird anschließend auf einen Demand-Absorbency-Tester (DAT) gestellt, wo man den Superabsorber eine Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung saugen läßt.

Die Absorptionsgeschwindigkeit (AV) wird in abgewandelter Form nach der Methode Aufnahme unter Druck (AUL), wie in der EP 0 339 461 auf Seite 7 beschrieben, bestimmt. Die Aufnahme der 0,9%igen Kochsalzlösung wird in diesem Fall ohne Belastung des Pulvers mit zusätzlichen Gewichten gemessen. Nach 15 s, 30 s, 1, 3, 5, 10 und 15 min wird die aufgenommene Flüssigkeitsmenge durch Auswiegen bestimmt. Die Messung wird als Dreifachbestimmung durchgeführt.

Der Vortex Test zur Bestimmung der Absorptionsgeschwindigkeit wird in Anlehnung an die in der WO 87/03208 auf Seite 9 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Einwaage beträgt 2,0 g Polymer, und es wird die Zeit vom Einstreuen der Polymers in den Flüssigkeitskegel bis zum Verschwinden des Vortex in Sekunden gemessen.

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

Nach Beispiel 4 der DE-PS 40 20 780 wird eine wäßrige Monomerlösung, bestehend aus einer Mischung von Natriumacrylat und Acrylsäure im Molverhältnis 70 : 30 und Triallylamin als Vernetzer polymerisiert. Das entstandene Gel wird zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf einen Kornbereich von 90–850 µm abgesiebt.

Das pulverförmige Produkt wird mit einer Mischung aus 0,2/1,0/2,0% 1,3-Dioxolan-2-on/Wasser/Ethanol, bezogen auf Pulver, vermischt und 1 Stunde auf 180°C erhitzt.

Produkteigenschaften in Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel 2

Nach Beispiel 4 der US-PS 5.118.719 wird eine wäßrige Monomerlösung, bestehend aus einer Mischung von Natriumacrylat und Acrylsäure im Molverhältnis 70 : 30 und Triallylamin als Vernetzer, nach Zugabe von 0,5% basischem Magnesiumcarbonat polymerisiert. Das entstandene Gel wird zerkleinert, getrocknet, gemahlen und abgesiebt (90—850 µm).

Beispiel 1

Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt. Der Monomerlösung wird jedoch vor der Polymerisation 0,5% basisches Magnesiumcarbonat als CO₂ freisetzendes Treibmittel zugesetzt, wie in US-PS 5.118.719 beschrieben. Das erhaltene pulverförmige Polymerisat wird der gleichen Nachbehandlung wie in Vergleichsbeispiel 1 unterworfen.

Produkteigenschaften in Tabelle 1.

Tabelle 1

| Vergleichsbeispiel | 1 | 2 | Beispiel 1 | |
|--------------------------|----|----|------------|-----|
| TB | 30 | 26 | 30 | g/g |
| AUL 20 g/cm ² | 30 | 20 | 30 | g/g |
| 40 g/cm ² | 15 | 9 | 16 | g/g |
| 60 g/cm ² | 9 | 8 | 8 | g/g |
| Vortex | 83 | 18 | 66 | s |
| AV 15 s | 2 | 7 | 3 | g/g |
| 30 s | 4 | 15 | 6 | g/g |
| 1 min | 9 | 24 | 11 | g/g |
| 3 min | 19 | 33 | 26 | g/g |
| 5 min | 25 | 36 | 31 | g/g |
| 10 min | 34 | 37 | 36 | g/g |
| 15 min | 39 | 37 | 39 | g/g |

TB = Teebeuteltest

AUL = Aufnahme unter Druck (absorption under load)

AV = Absorptionsgeschwindigkeit (absorption velocity)

Beispiele 2—8

Eine wäßrige Monomerlösung bestehend aus einer Mischung aus
 Beispiel 2: Kaliumacrylat
 Beispiel 3: Kaliumacrylat
 Beispiel 4: Kaliumacrylat

Beispiel 5: Kaliumacrylat

Beispiel 6: Ammoniumacrylat

Beispiel 7: Methylammoniumacrylat

Beispiel 8: Cäsiumacrylat

und Acrylsäure im Molverhältnis 70/30 und Triallylamin als Vernetzer wurde unter Zusatz eines Carbonats und 0—1% Polyvinylalkohol (PVA) polymerisiert. Das entstandene Gel wurde zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf 90—850 µm abgesiebt. 5

Das pulverförmige gesiebte Polymer wurde mit einer Mischung aus 1,3-Dioxolan-2-on bzw. Ethylenglykoldiglycidylether (EGDE), Wasser und Ethanol vermischt und 0,5—1 h auf 120—300°C erhitzt. 10

Beispiele 9 und 10

Eine wäßrige Monomerlösung bestehend aus einer Mischung aus

Beispiel 9: Kaliumacrylat

Beispiel 10: Ammoniumacrylat

und Acrylsäure im Molverhältnis 70/30 und Triallylamin als Vernetzer unter Zusatz von 0—1% Polyvinylalkohol (PVA) wurde mit Kohlendioxid (durch Eintrag von Trockeneis) gesättigt und anschließend polymerisiert. Das entstandene Gel wurde zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf 90—850 µm abgesiebt. 15

Das pulverförmige gesiebte Polymer wurde mit einer Mischung aus 1,3-Dioxolan-2-on bzw. Ethylenglykoldiglycidylether (EGDE), Wasser und Ethanol vermischt und 0,5—1 h auf 120—300°C erhitzt. 20

Zusammensetzung, Reaktionsbedingungen und Produkteigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

| Beispiel | 2 | 3 | 4 | 5 | |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|-----|
| Kation | K | K | K | K | |
| Vernetzer [%] | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,5 | |
| Carbonat [%] | 1,5 Kalium | 2,5 Kalium | 1,5 Kalium | 0,5 Kalium | |
| PVA [%] | 1,0 | 1,0 | - | 1,0 | |
| 1,3-Dioxolan-2-on [%] | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | |
| Wasser [%] | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | |
| Ethanol [%] | 4,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | |
| Zeit[min] | 30 | 30 | 30 | 30 | |
| Temperatur [C] | 200 | 180 | 200 | 200 | |
| TB | 27 | 28 | 27 | 27 | g/g |
| AUL 20 g/cm ² | 25 | 28 | 27 | 25 | g/g |
| 40 g/cm ² | 20 | 20 | 22 | 23 | g/g |
| 60 g/cm ² | 18 | 14 | 18 | 21 | g/g |
| Vortex | 21 | 16 | 21 | 23 | s |
| AV 15 s | 12 | 10 | 10 | 9 | g/g |
| 30 s | 19 | 20 | 16 | 16 | g/g |
| 1 min | 26 | 28 | 24 | 23 | g/g |
| 3 min | 36 | 38 | 31 | 33 | g/g |
| 5 min | 38 | 43 | 33 | 35 | g/g |
| 10 min | 39 | 44 | 35 | 36 | g/g |
| 15 | 40 | 45 | 37 | 38 | g/g |

| Beispiel | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------|-----------------|-----------------|----|
| Kation | NH ₄ | NH ₃ CH ₃ | Cs | K | NH ₄ | 5 |
| Vernetzer [%] | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | |
| Carbonat | 1,5 NH ₄ ⁺ | 1,5 NH ₄ ⁺ | 1,5 Cäsium | CO ₂ | CO ₂ | |
| Sättigungstemp. °C | - | - | - | 4 | 13 | 10 |
| Polyvinylalkohol | - | - | - | 1,0 | 1,0 | |
| EGDE | 0,25 | - | - | - | 0,25 | 15 |
| 1,3-Dioxolan-2-on | - | 1,0 | 0,5 | 0,5 | - | |
| Wasser | 2,0 | 8,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | |
| Ethanol | 2,0 | 8,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 20 |
| Zeit [min] | 60 | 60 | 30 | 30 | 60 | |
| Temperatur [°C] | 120 | 140 | 200 | 200 | 120 | 25 |
| TB | 33 | 35 | 20 | 27 | 33g/g | 30 |
| AUL 20 g/cm ² | 28 | 24 | 19 | 25 | 29g/g | |
| 40 g/cm ² | 22 | 17 | 15 | 20 | 23g/g | |
| 60 g/cm ² | 18 | 12 | 11 | 16 | 17g/g | 35 |
| Vortex | 27 | 28 | 32 | 15 | 12s | 40 |
| AV 15 s | 8 | 6 | 3 | 12 | 14g/g | |
| 30 s | 13 | 12 | 10 | 17 | 20g/g | |
| 1 min | 19 | 18 | 17 | 28 | 27g/g | 45 |
| 3 min | 31 | 26 | 22 | 36 | 36g/g | |
| 5 min | 34 | 29 | 24 | 40 | 41g/g | |
| 10 min | 40 | 34 | 27 | 43 | 44g/g | 50 |
| 15 | 42 | 37 | 28 | 44 | 45g/g | 55 |

Vergleichsbeispiel 3

Vergleichsbeispiel 2 wird wiederholt. Die zur Neutralisation erforderliche Natronlauge wird durch Kalilauge im gleichen Molverhältnis ersetzt. Der Monomerlösung wird vor der Polymerisation 1,5% Kaliumcarbonat zugesetzt. 60

Vergleichsbeispiel 4

Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt. Die zur Neutralisation erforderliche Natronlauge wird durch Kalilauge im gleichen Molverhältnis ersetzt. Das erhaltene pulverförmige Polymerisat wird der gleichen Nachbehandlung wie in Vergleichsbeispiel 1 unterworfen. 65

Vergleichsbeispiel 5

Vergleichsbeispiel 3 wird wiederholt. Die zur Neutralisation erforderliche Kalilauge wird durch wäßrige Ammoniaklösung im gleichen Molverhältnis ersetzt. Der Monomerlösung wird vor der Polymerisation 0,5% Ammoniumcarbonat zugesetzt.

Vergleichsbeispiel 6

Vergleichsbeispiel 4 wird wiederholt. Die zur Teilneutralisation erforderliche Kalilauge wird durch wäßrige Ammoniaklösung im gleichen Molverhältnis ersetzt.

Das pulverförmige Produkt wird mit einer Mischung aus 0,25/2,0/2,0 EGDE/Wasser/Aceton, bezogen auf Pulver, vermischt und 1 h auf 120°C erhitzt.

| Vergleichsbeispiel | 3 | 4 | 5 | 6 | |
|-------------------------|----|----|----|----|-----|
| TB | 31 | 30 | 57 | 54 | g/g |
| AUL 20g/cm ² | 10 | 24 | 8 | 9 | g/g |
| 40g/cm ² | 9 | 16 | 7 | 8 | g/g |
| 60g/cm ² | 7 | 11 | 6 | 8 | g/g |
| Vortex | 70 | 24 | 12 | 20 | s |
| AV 15 s | 3 | 8 | 2 | 8 | g/g |
| 30 s | 7 | 14 | 3 | 12 | g/g |
| 1 min | 13 | 22 | 3 | 17 | g/g |
| 3 min | 22 | 32 | 5 | 22 | g/g |
| 5 min | 29 | 38 | 7 | 29 | g/g |
| 10 min | 34 | 40 | 9 | 31 | g/g |
| 15 min | 36 | 42 | 10 | 34 | g/g |

Vergleichsbeispiel 7

Das Polymer aus Beispiel 2 wird vor der Nachbehandlung auf die Fraktion 100–300 µm abgesiebt und nicht nachbehandelt. Die Quellgeschwindigkeit (Quellhöhe nach 1 min) und die Quellhöhe nach 10 min wurden mit dem sog. FIRET-Test bestimmt, Methode der Firma Lantor B.V.; Veenendaal/NL (s. Tabelle). Der Text wird so modifiziert, daß anstelle des Tapes 0,2 g Superabsorber auf den Boden des Meßtopfes gleichmäßig verteilt werden und mit einem Vlies oder Tissue abgedeckt werden (simuliertes Tape).

Beispiel 11

Das Polymer aus Beispiel 2 wird vor der Nachbehandlung auf die Fraktion 100–300 µm abgesiebt und anschließend der gleichen Nachbehandlung wie in Beispiel 1 unterworfen. Die Prüfung der Produkteigenschaften erfolgt wie in Vergleichsbeispiel 8 (s. Tabelle).

Beispiel 12

Das Polymer aus Beispiel 2 wird nach der Nachbehandlung auf die Fraktion 100–300 µm abgesiebt. Die Prüfung der Produkteigenschaften erfolgt wie in Vergleichsbeispiel 8 (s. Tabelle).

| Vergleichsbeispiel | 7 | Beispiel 11 | Beispiel 12 |
|-----------------------|------|-------------|-------------|
| Quellgeschwindigkeit | 2,2 | 8,2 | 9,1 mm/min |
| Quellhöhe nach 10 min | 11,8 | 12 | 12 mm |

Die nach den Beispielen 11 und 12 erhaltenen erfindungsgemäßen Produkte sind besonders als Komponente in strom- und lichtleitenden Kabeln zur Abdichtung gegen eindringendes Wasser geeignet.

Patentansprüche

1. Pulverförmiges, wasserquellbares, vernetztes Wasser, wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten absorbierendes Polymerisat, gebildet aus:
 - a) 55—99,9 Gew.-% polymerisierten, ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, wobei diese Monomere zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert als Salze vorliegen,
 - b) 0—40 Gew.-% polymerisierten, ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
 - c) 0,1—5,0 Gew.-% mindestens eines Vernetzungsmittels,
 - d) 0—30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, wobei die Summe a)—d) 100 Gew.-% ergibt,
 dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat eine Aufnahmekapazität für 0,9%ige NaCl-Lösung von mindestens 12 g/g Polymerisat, vorzugsweise 16 g/g Polymerisat bei einer Belastung von 60 g/cm² aufweist.
2. Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Aufnahmegeschwindigkeit für 0,9%ige NaCl-Lösung von mindestens 10 g/g Polymerisat, vorzugsweise 16 g/g Polymerisat in 30 Sekunden aufweist.
3. Polymerisate nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine Korngröße von 20 bis 3000 µm, vorzugsweise von 100 bis 1000 µm.
4. Pulverförmiges, wasserquellbares, vernetztes Wasser, wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten absorbierendes Polymerisat, gebildet aus:
 - a) 55—99,9 Gew.-% polymerisierten, ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, wobei diese Monomere zu mindestens 50 Mol-% neutralisiert als Salze vorliegen,
 - b) 0—40 Gew.-% polymerisierten, ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
 - c) 0,1—5,0 Gew.-% mindestens eines Vernetzungsmittels,
 - d) 0—30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, wobei die Summe a)—d) 100 Gew.-% ergibt,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Salze nach a) als Kationen Li⁺, Na⁺, vorzugsweise K⁺, Cs⁺, Rb⁺ und Ammonium-Ionen sowie primäre, sekundäre und tertiäre Methylammonium-Ionen allein oder in Kombination enthalten, die Monomeren vor der Polymerisation mit 0,1—5,0 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat, eines Treibmittels auf Basis von Kohlendioxid versetzt worden sind, das Polymerisat getrocknet und mit einer oder mehreren zur nachträglichen Oberflächenvernetzung reaktionsfähigen Verbindungen oder deren Lösung oder Dispersion versetzt und auf eine Temperatur von 100—300°C erhitzt worden ist.
5. Polymerisate nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenden Monomeren a)
 - aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure und Mischungen dieser Monomeren besteht
 - die Monomeren b)
 - aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyalkylacrylat, Dimethylaminoalkyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, den quaternären Amin- und Ammoniumsalzen dieser vorstehend genannten Monomeren und Mischungen dieser Monomeren besteht,
 - das Vernetzungsmittel c)
 - aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Alkylenbisacrylamid, N-Methylolacrylamid, Butandiol-diacyrlat, Hexandiol-dimethacrylat, Polyglykol-diacyrlat, Trimethylolpropantriacyrlat, Allylacrylat, Diallylacrylamid, Triallylamin, Diallylether, Ethylenglykoldiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Glycerin, Trimethylolpropan, Polyethylenglykol 200 bis 600 und Polyamine oder Mischungen dieser Vernetzungsmittel besteht,
 - das Treibmittel auf Basis von Kohlendioxid, ein Carbonat aus der aus Na₂CO₃, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, Mischungen der vorstehenden Carbonate oder Kohlendioxid in gasförmiger oder fester Form bestehenden Gruppen ausgewählt ist.
6. Verfahren zur Herstellung der Polymeren nach den Ansprüchen 1 bis 5 durch Polymerisation der Monomeren a), der mit a) copolymerisierbaren Monomeren b) und des Vernetzungsmittels c) in Gegenwart des wasserlöslichen Polymeren d), dadurch gekennzeichnet, daß die Salze nach a) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Lithium, Natrium und vorzugsweise Kalium-, Cäsium-, Rubidium-, Ammonium-, primären, sekundären und tertiären Methylammonium-Ionen oder Mischungen dieser Ionen besteht, die Monomeren vor der Polymerisation mit 0,1—5,0 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat, eines Treibmittels auf Basis von Kohlendioxid versetzt werden, Polymerisation der erhaltenen Monomerenmischung unter Zugabe von radikalbildenden Initiatoren oder Initiierung durch Belichtung oder Bestrahlung unter Ausbildung eines Hydrogels, das Polymerisat getrocknet und mit einer oder mehreren zur nachträglichen oberflächennahen Vernetzung reaktionsfähigen Verbindungen oder deren Lösung oder Dispersion versetzt und auf eine Temperatur von 100—300°C erhitzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat bei Temperaturen von 80 bis 200°C, insbesondere von 100 bis 180°C und vorzugsweise von 120 bis 150°C getrocknet wird.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat nach der Trocknung gemahlen wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat auf eine Korngröße von 20—3000 µm, vorzugsweise von 50—1000 µm abgesiebt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächennahen Vernetzung auf eine Temperatur von 100 bis 300°C erhitzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in wäßriger Lösung durchgeführt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in einer W/O-Dispersion durchgeführt wird.

13. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Komponente in Körperflüssigkeiten absorbierenden Sanitärartikeln und in Wundabdeckungen.

14. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Komponente in Windeln, Damenbinden und Inkontinenzartikeln.

15. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 in Windeln mit einem Gewichtsanteil der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5, bezogen auf die Gewichtsmenge von Polymerisat und Fluff von 15—100 Gew.-%, vorzugsweise 35—100 Gew.-% und besonders bevorzugt von 30 bis 70 Gew.-%.

16. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Komponente in strom- und lichtleitenden Kabeln.

17. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Bodenverbesserungsmittel.

18. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 als künstlicher Boden zur Pflanzenzüchtung.

19. Verwendung der Polymerisate nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Komponente in Verpackungsmitteln.